

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP402116614A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02116614 A
TITLE: SUBMICRON Y TYPE ZEOLITE AND ITS
PREPARATION
PUBN-DATE: May 1, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
YAMAMOTO, TATSUO
KAMIMURA, MUNEHIRO
IMURA, KAZUMI
KURIHARA, YASUO

INT-CL (IPC): C01B033/34

US-CL-CURRENT: 423/DIG.21, 424/617

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent discoloration and to prevent enhancement of discoloration with the lapse of time, of a mixed resin for the prepn. of an antibacterial zeolite by exchanging ions with antibacterial metal ions by specifying a molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and a particle size of the zeolite.

CONSTITUTION: Submicron Y-type zeolite comprising antibacterial zeolite is prep'd. by exchanging ions of zeolite having ≥ 4.0 molar ratio $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$, pref. 4.1-5.8, and substantially $\leq 0.4\text{ }\mu\text{m}$ particle size (usually $0.05-0.4\text{ }\mu\text{m}$) with antibacterial metal ions. The submicron Y-type zeolite is prep'd. by forming zeolite nuclei by keeping slurry of raw materials contg. an Al compd. Si compd., and an alkali

metal compd. having 11-20, pref. 10.5-15 molar ratio of
[SiO₂/Al₂O₃], 220-300, pref.
230-250 molar ratio of
M₂O/Al₂O₃, and 6-10, pref. 6.5-8
molar ratio of
M₂O (M is Na or K)/Al₂O₃], at
≤ 40°C, pref.
15-30°C for 8-48hr, pref. 12-24hr, then growing the
nuclei to zeolite
crystals by keeping at a higher temp., such as 35-85°C
for 15-36hr.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1990-175805

DERWENT-WEEK: 199827

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Submicron zeolite Y as antibacterial
agent - contains
silica and alumina in specified min.
mol. ratio and has
specified max. particle size

PATENT-ASSIGNEE: SHINAGAWA NENRYO KK[SHIZ] , SHINANEN NEW
CERAMICS KK[SHINN]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0267546 (October 24, 1988)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PAGES | PUB-DATE | MAIN-IPC | |
|----------------------|-------|--------------|-------------|-----|
| JP 02116614 A 009 | N/A | May 1, 1990 | | N/A |
| JP 2762282 B2 009 | | June 4, 1998 | C01B 039/24 | N/A |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DATE | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO |
|--------------------------------|-----------|------------------|------------|
| JP 02116614A 1988JP-0267546 | N/A | October 24, 1988 | |
| JP 2762282B2 1988JP-0267546 | N/A | October 24, 1988 | |
| JP 2762282B2 N/A | | Previous Publ. | JP 2116614 |

INT-CL (IPC): C01B033/34, C01B039/24 , C08K003/34 ,
C09D005/14 ,
D06M011/77

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02116614A

BASIC-ABSTRACT:

Submicron Y zeolite contains SiO₂ and Al₂O₃ in a mole ratio of SiO₂/Al₂O₃ of at

least 4.0 and has particle sizes of not more than 0.4 microns. The prepn. comprises preparing a slurry contg. an Al cpd., a Si cpd. and an alkali metal cpd., forming zeolite seeds by keeping the slurry at temps. below 40 deg. C, and growing zeolite crystals by keeping the slurry contg. the seeds at temps. at or above those for forming zeolite seeds.

USE/ADVANTAGE - Used as a material for antibacterial zeolite. When mixed in resins, the resins do not discolour with age.

In an example, to 850 g of Al(OH)₃, 6.2 kg of 49% NaOH soln. was added. After Al(OH)₃ was dissolved by heating, the soln. (Soln. I) was kept below 35 deg. C. To 14.3. kg of colloidal silica, 10.2 kg of water was added and the soln. (Soln. II) was kept below 35 deg. C. The solns. I and II were mixed while the temp. was kept below 35 deg. C. The slurry obtd. was stirred at temps. of 32-35 deg. C for 5 hrs. (formation of seeds). The slurry was then stirred at temps. above 40 deg. C for 24 hrs. for crystal growth and the prod. was filtered, washed with water and dried at 100 deg. C. @ (9pp DWg.No 0/0)@

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A60 D22 E33

CPI-CODES: A08-M02; D09-A01; E31-P02A; N06-A;

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-116614

⑬ Int. Cl.⁵
C 01 B 33/34識別記号 B
Z府内整理番号 6750-4G
6750-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)5月1日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

⑮ 発明の名称 サブミクロンY型ゼオライト及びその製造法

⑯ 特 願 昭63-267546

⑰ 出 願 昭63(1988)10月24日

| | | |
|-------|----------------------|----------------------|
| ⑮ 発明者 | 山 本 達 雄 | 愛知県稻沢市北島町神明前1-25 |
| ⑮ 発明者 | 上 村 宗 弘 | 愛知県名古屋市天白区植田山5-509 |
| ⑮ 発明者 | 伊 村 和 美 | 愛知県名古屋市瑞穂区弥富ヶ丘町1-7-3 |
| ⑮ 発明者 | 栗 原 靖 夫 | 愛知県名古屋市瑞穂区豊岡通3-35 |
| ⑯ 出願人 | 品川燃料株式会社 | 東京都港区海岸1丁目4番22号 |
| ⑯ 出願人 | 株式会社シナネンニュ ーセラミック | 東京都港区海岸1丁目4番22号 |
| ⑰ 代理人 | 弁理士 中 村 稔 | 外8名 |

明細書

1. 発明の名称 サブミクロンY型ゼオライト
及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が4.0以上であり、かつ粒子径が、実質的に $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるサブミクロンY型ゼオライト。

2. (a) アルミニウム化合物、ケイ素化合物及びアルカリ金属化合物を含む原料スラリーを調製する工程、

(b) 該原料スラリーを40℃以下の温度に保持してゼオライト核を生成させる工程、及び、

(c) 該ゼオライト核生成温度と同等もしくはそれより高い温度に上記ゼオライト核を含むスラリーを保持してゼオライト結晶を成長させる工程を含むサブミクロンY型ゼオライトの製造法。

3. 原料スラリーが $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が11~20であり、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) 220~300であり、 $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)

(Mはアルカリ金属) が6~10である請求項

2記載の製造法。

4. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が4.0以上であり、かつ粒子径が、実質的に $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるサブミクロンY型ゼオライト中のイオン交換可能な金属の一部又は全部を抗菌性金属イオンでイオン交換した抗菌性ゼオライト。

5. 抗菌性金属イオンが銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンである請求項4記載の抗菌性ゼオライト。

6. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が4.0以上であり、かつ、粒子径が、実質的に $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるサブミクロンY型ゼオライト中のイオン交換可能な金属の一部又は全部を抗菌性金属イオンでイオン交換し、さらに酸処理した抗菌性ゼオライト。

7. 抗菌性金属イオンが銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム及びタリウム

ムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンである請求項6記載の抗菌性ゼオライト。

3.発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、粒子径の小さい新規なサブミクロンY型ゼオライト、該Y型ゼオライトの製造法及び該Y型ゼオライトを利用した抗菌性ゼオライトに関する。

〔従来の技術〕

近年ゼオライトを樹脂に練り込むことが行われている。特にフィルム、繊維といった数十 μm の厚さに加工する場合にはゼオライト粒子が0.5 μm 以下のものが貢用される。その際にはゼオライトの樹脂への分散性が良好であり、練り込んだ樹脂にピンホールが発生しにくく、フィルムとする場合に有利であり、さらに繊維とする場合には糸切れが生じにくくなる等の利点がある。さらに粒子径の小さいゼオライトはイオン交換速度も速いという利点もある。そこで微細なゼオライトの製造法が提案されている。

例えば特開昭55-90417号は、7kg/cm²・Gの圧力下で反応させる方法、特開昭60-

166218号は、ゼオライト結晶化温度までの昇温速度を35℃/時間以下にする方法を開示している。しかしいずれの方法も得られるゼオライト粒子径は0.6 μm 以上である。さらに前者はオートクレーブ等の特殊圧力容器が必要であり、後者の方も昇温コントロールが難しいなどスケールアップによる大量製造に適する方法とはいえない。

〔発明が解決しようとする課題〕

そこで本発明の目的は、粒子径0.4 μm 以下の微細なY型ゼオライトであって、抗菌性ゼオライトとした場合に、練り込んだ樹脂が変色せず、かつ変色の度合いも経時的に増大することのないY型ゼオライトを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、SiO₂/Al₂O₃(モル比)が4.0以上であり、かつ粒子径が、実質的に0.4 μm 以下であるサブミクロンY型ゼオライトに関する。

以下本発明について説明する。

本発明のサブミクロンY型ゼオライトの特徴

は、SiO₂/Al₂O₃(モル比)が4.0以上、好ましくは4.1~5.8であり、粒子径が実質的に0.4 μm 以下であることである。ここで、“粒子径が実質的に0.4 μm 以下である”とは、走査型電子顕微鏡による写真撮影で観察される粒子総数の95%以上、好ましくは99%以上が0.4 μm 以下の定方向径を有することを意味する。本発明の好ましいゼオライトの粒子径は最大でも0.4 μm であり、通常0.05~0.4 μm である。

本発明のゼオライトは通常Y型ゼオライトの備えている性質をそのまま有する。

以下本発明のY型ゼオライトの製造法について説明する。即ち、本発明のゼオライトは、

(a) アルミニウム化合物、ケイ素化合物及びアルカリ金属化合物を含む原料スラリーを調製する工程、

(b) 該原料スラリーを40℃以下の温度に保持してゼオライト核を生成させる工程、及び、

(c) 該ゼオライト核生成温度と同等もしくはそれより高い温度に上記ゼオライト核を含むスラリー

ーを保持してゼオライト結晶を成長させる工程を含む製造法により製造できる。

原料スラリーとしては、アルミニウム化合物、ケイ素化合物及びアルカリ金属化合物を含むものを使用する。アルミニウム化合物としては、水酸化アルミニウム、アルミニン酸ソーダ、アルミニナゲル等を例示できる。ケイ素化合物としては、例えばケイ酸ゾーダ、コロイダルシリカ等を挙げることができる。さらにアルカリ金属化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を例示できる。さらに原料スラリーは、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が 1.1 ~ 2.0、好ましくは 1.0.5 ~ 1.5 であり、 $\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が 2.20 ~ 3.00、好ましくは、2.30 ~ 2.50 であり、 $\text{M}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) (Mはアルカリ金属、例えばナトリウム、カリウム等) が 6 ~ 10、好ましくは 6.5 ~ 8 であることが好ましい。

本発明においては、上記原料スラリーを 4.0 ℃ 以下、好ましくは 1.5 ~ 3.5 ℃ の温度に保持してゼオライト核を生成させる。保持時間は、温度及

び反応スケール等にもよるが、例えば 8 ~ 48 時間、好ましくは 12 ~ 24 時間とすることが適当である。該保持の間、常法によりスラリーを攪拌することもできる。

次いでゼオライト核を含むスラリーを上記ゼオライト核生成温度と同等もしくはそれより高い温度に保持する。該保持は、ゼオライト核生成温度を 35 ℃ とした場合には、例えば 35 ~ 85 ℃ で行うことができる。又保持時間は、温度及び反応スケール等にもよるが、例えば 1.0 ~ 4.8 時間、好ましくは 1.5 ~ 3.6 時間とすることが適当である。さらに該保持の間、常法によりスラリーを攪拌することもできる。

このようにして得られたサブミクロン Y 型ゼオライトは、スラリーから常法により分離、水洗、乾燥等を行うことにより製品とすることができます。

本発明のサブミクロン Y 型ゼオライトは、一般式として $\text{XM}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{YSiO}_4 \cdot \text{ZH}_2\text{O}$ で表示される。ここで M はイオン交換可能なイオンを表わしアルカリ金属のイオンである。X および Y は

それぞれ、金属酸化物、シリカ係数、Z は結晶水の数を表示しており、X は 0.9 ~ 1.1、Y は 4 ~ 7、Z は 0 ~ 5 である。

特にゼオライトの組成式中の $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{YSiO}_4$ (モル比) が 4.0 以上であることが、耐酸性、耐熱性、耐候性等の安定性において必要である。上記のようにして得られた本発明のサブミクロン Y 型ゼオライトは微細な Y 型ゼオライトが用いられる種々の分野、例えばフィルム、繊維、シート、各種成形品等の樹脂添加剤、フィラー等に利用することができる。

さらに本発明のサブミクロン Y 型ゼオライトは、該ゼオライト中のイオン交換可能なイオンの一部又は全部を抗菌性金属イオンで置換した抗菌性ゼオライトとして利用することができる。又、本発明のサブミクロン Y 型ゼオライトは、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンの一部又は全部を抗菌性金属イオンで置換し、さらに酸処理した抗菌性ゼオライトとして利用することもできる。

これら本発明の抗菌性ゼオライトは、上記サブ

ミクロン Y 型ゼオライト中のイオン交換可能なイオン、例えばナトリウムイオン、カリウムイオン等の一部又は全部を抗菌性金属イオンで置換したものである。抗菌性金属イオンの例としては、銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム又はタリウムのイオン、好ましくは銀、銅又は亜鉛のイオンを挙げることができる。

抗菌性の点から、上記抗菌性金属イオンは、ゼオライト中に、0.1 ~ 1.5 % 含有されていることが適当である。銀イオン 0.1 ~ 1.5 % 及び銅イオン又は亜鉛イオンを 0.1 ~ 1.8 % 含有する抗菌性ゼオライトがより好ましい。尚、本明細書においては、% とは 110 ℃ 乾燥基準の重量 % をいう。

以下本発明の抗菌性ゼオライトの製造方法について説明する。

本発明の抗菌性ゼオライトは、予め調製した銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等の抗菌性金属イオンを含有する混合水溶液にゼオライトを接触させて、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンと上記イオンとを置換させる。接触は、1.0 ~ 7.0

セ、好ましくは40～60℃で3～24時間、好ましくは10～24時間バッチ式又は連続式（例えばカラム法）によって行うことができる。尚上記混合水溶液pHは3～10、好ましくは5～7に調整することが適当である。

該調整により、銀の酸化物等のゼオライト表面又は細孔内への析出を防止できるので好ましい。又、混合水溶液中の各イオンは、通常いずれも塩として供給される。例えば銀イオンは、硝酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、ジアンミン銀硝酸塩、ジアンミン銀硫酸塩等、銅イオンは硝酸銅(II)、過塩素酸銅、酢酸銅、テトラシアノ銅酸カリウム、硫酸銅等、亜鉛イオンは硝酸亜鉛(II)、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアノ酸亜鉛、酢酸亜鉛等、水銀イオンは、過塩素酸水銀、硝酸水銀、酢酸水銀等、錫イオンは、硫酸錫等、鉛イオンは、硫酸鉛、硝酸鉛等、ビスマスイオンは、塩化ビスマス、ヨウ化ビスマス等、カドミウムイオンは、過塩素酸カドミウム、硫酸カドミウム、硝酸カドミウム、酢酸カドミウム等、クロムイオン

は、過塩素酸クロム、硫酸クロム、硫酸アンモニウムクロム、酢酸クロム等、カリウムイオンは、過塩素酸カリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウム、酢酸カリウム等として供給することができる。

ゼオライト中の銀イオン等の抗菌性金属イオンの含有量は前記混合水溶液中の各イオン（塩）濃度を調節することによって、適宜制御することができる。例えば抗菌性ゼオライトが銀イオン及び亜鉛イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銀イオン濃度を0.002M/l～0.15M/l、亜鉛イオン濃度を0.15M/l～2.8M/lとすることによって、適宜、銀イオン含有量0.1～5%、亜鉛イオン含有量0.1～18%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。

本発明においては、前記の如き混合水溶液以外に各イオンを単独で含有する水溶液を用い、各水溶液とゼオライトとを逐次接触させることによって、イオン交換することもできる。各水溶液中の各イオンの濃度は、前記混合水溶液中の各イオン濃度に準じて定めることができる。

尚、錫、ビスマス等適当な水溶性塩類のないイオンのイオン交換は、アルコールやアセトンなどの有機溶媒溶液を用いて難溶性の塩基性塩が析出しないように反応させることにより行うことができる。

本発明において酸処理は抗菌性ゼオライトを樹脂等の有機高分子体に練り込んだ場合に光、熱による変色を防止する目的で行うものであり、ゼオライトの製造終了後、抗菌性金属イオン交換時、又は抗菌性金属イオン交換終了後のいずれの時に処理してもよい。処理方法としては酸物質を水等に溶解し、適当な溶液濃度とした後、反応槽や濾過装置に加えるなど従来より知られている方法で行える。使用する酸としては例えば、硝酸、硫酸、塩酸、過塩素酸、リン酸、炭酸等の無機酸や硫酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸等の有機酸を挙げることができるが、銀との反応性や陰イオンの洗浄のしやすさの観点より硝酸が好ましい。

ゼオライト1モルに対して0.02～4モル、好ましくは0.1～1モルの酸を用いて処理すること

により変色を有効に防止することができる。また酸溶液は0.01～1N（規定濃度）とすることがY型ゼオライトの構造を破壊しないという観点から好ましい。酸処理の後は使用した酸物質の陰イオンが検出なくなるまで水洗する。

イオン交換が終了したゼオライトは、充分に水洗した後、乾燥する。乾燥は、常圧で105℃～115℃、又は減圧(1～30 torr)下70～90℃で行うことが好ましい。

この様にして得られた本発明の抗菌性ゼオライトの抗菌性は、種々の一般細菌、真菌、酵母菌に対する最少発育阻止濃度(MIC)を測定することにより評価することができる。

テストには以下に示す菌を用いることができる。
バシラス・セレウス・バー・マイコイデス
〔*Bacillus cereus* var *mycoides*, ATCC 11778〕
エシェリチア・コリー
〔*Escherichia coli*, IFO 3301〕
シュードモナス・エルギノーザ
〔*Pseudomonas aeruginosa*, IFO-1〕

スタフィロコッカス・オーレアス
〔*Staphylococcus aureus*, ATCC 6538P〕

ストレプトコッカス・ファエカリス
〔*Streptococcus faecalis*, RATCC 8043〕

アスペルギラス・ニガー
〔*Aspergillus niger*, IFO 4407.〕

オーレオバシディウム・ブルランス
〔*Aureobasidium pullulans*, IFO 6353〕

ケチミウム・グロボーサム
〔*Chaetomium globosum*, ATCC 6205〕

グリオクラディウム・ビレンス
〔*Gliocladium virens*, IFO 6355〕

ペニシリウム・フニクロスム
〔*Penicillium funiculosum*, IFO 6345〕

カンディダ・アルビカンス
〔*Candida albicans*, IFO 1594〕

サッカロマイセス・セレビシエ
〔*Saccharomyces cerevisiae*, IFO 1950〕

最少発育阻止濃度の測定は、抗菌性ゼオライトのテストサンプルを任意濃度を添加した平板培地

に、接種用菌液を塗抹培養し、発育が阻止されるようなテストサンプルの最低濃度を調べることにより行われる。

本発明は、上記抗菌性ゼオライト及び樹脂を含有する抗菌性樹脂組成物も提供する。樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドポリスチレン、ポリアセタール、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ふっ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、レーヨン、キュプラ、アセテート、天然ゴム、合成ゴム及びEVA樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を挙げることができる。本発明の抗菌性樹脂組成物は、前記抗菌性ゼオライトを上記樹脂に直接練り込み又は表面にコーティングすることにより得ることができる。上記樹脂に抗菌、防黴、防藻機能を付加するという観点か

ら0.05-80%、好ましくは0.1-80%の抗菌性ゼオライトを含有させることが適當である。尚、抗菌性樹脂組成物のMICは前記と同様に行うことができる。さらに、樹脂の変色を実質的に防止するという観点からは抗菌性ゼオライトの含有率を0.1-8%とすることが好ましい。

本発明の前記抗菌性ゼオライトは、種々の分野で利用することができる。

樹脂に適用する分野としては衣料、下着類、インテリア製品、靴等の繊維分野や食品包装、台所用品、風呂用品、サニタリー用品等のフィルム、シート加工分野に利用可能である。

水系の分野では浄水器、クーリングタワー水、各種冷却水、金属加工油剤の抗菌防藻剤として利用可能であり又、切花延命剤としても利用可能である。

塗料、接着剤分野では油性塗料、ラッカー、ワニス、アルキル樹脂系、アミノアルキド樹脂系、ビニール樹脂系、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、水系、粉体系、塩化ゴム系、

フェノール系、等の各種塗料、接着剤に直接混合したまたは塗膜表面にコーティングして、塗膜に抗菌、防黴、防藻機能を付加することが可能である。建築分野では目地材、壁材、タイルなどに混合し、又はそれらの表面にコーティングして、抗菌、防黴、防藻機能を付加することが可能である。

製紙分野ではぬれティッシュ、紙包材、ダンボール、敷紙、鮮度保持紙に抄き込み、又はコーティングすることによってこれらの紙に抗菌、防黴機能を付加することが可能であり、また、特に製紙分野ではスライムコントロール剤としても利用可能である。

本発明の抗菌性ゼオライトは、上記の諸分野に限らず、一般細菌、真菌、藻などの微生物の発生、増殖の防止を必要とするあらゆる分野で利用可能である。

〔発明の効果〕

本発明は、走査型電子顕微鏡(SEM)により測定される粒子径が最大でも0.4μmであり、かつSiO₂/Al₂O₃(モル比)が4.0以上の新規なサ

ブミクロンY型ゼオライトを提供する。さらに該Y型ゼオライトを利用した抗菌性ゼオライトは従来品に比べて樹脂に練り込んだ場合の樹脂の変色及び該樹脂の経時的変色が極めて少ないものである。

〔実施例〕

以下本発明を実施例により更に詳しく説明する。

実施例1 (Y型ゼオライトの調製)

水酸化アルミニウム850gに水酸化ナトリウム49%溶液6.2kgを加え加熱溶解した後35℃以下に保持した(以下I液)。コロイダルシリカ(日産化学スノーテックス30)14.3kgに水10.2kgを加え溶解し液温を35℃以下とした(以下II液)。I液とII液を反応釜にて溶液が35℃以下になるように調節しながら混合した。

得られた混合物(原料スラリー)を32~35℃で5時間攪拌した(核生成工程)。次いで得られたスラリーを40℃以上の温度で24時間攪拌した(結晶成長工程)。生成物を滤過、水洗したのち、100℃で乾燥してサンプルNo.1を得た。

該サンプルについて化学組成、粒度分析を行った。結果を表1に示す。さらにX線回折試験結果を表2に示す。なお、特公昭54-6519号に開示されたY型ゼオライトのX線回折試験データを標準データとして併記した。

さらに、原料スラリーの組成、反応条件を表1に示すように変化させてサンプルNo.2~9を得た。結果を表1に示す。またサンプルNo.1の粒度分布図を第1図に示す。

表1, 2の結果からサブミクロンY型ゼオライトが得られていることがわかる。

比較例

原料スラリーの組成および核生成工程及び結晶成長工程の攪拌温度を変えたほかは実施例1と同様の操作を行い、サンプルNo.10~14を得た。原料スラリー組成、反応条件及び分析結果は表1に示す。また、サンプルNo.11の粒度分布図を第2図に示す。

表-1

| サンプル No | I液原料量(kg) | | | | II液原料量(kg) | | | | 原料スラリー比 | | | 核生成工程 | | 結晶成長工程 | | 生成物化学組成比 | | 粒子径 (μm) |
|-------------|-------------------------|--------------|------|------------|---------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------|-----------|------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|----------|--|-------------|
| | 水酸化 アルミニウム 76.2kg | 苛性ソーダ 水溶液 | 水 | ケイ酸 ソーダ | 酸化ケイ 素30kg | 水 | (Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : SiO ₂ : H ₂ O) | 液温 (℃) | 時間 (hr) | 液温 (℃) | 時間 (hr) | (Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : SiO ₂) | | | (Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : SiO ₂) | | | |
| 実 施 例 | 1 | 0.85 | 6.20 | — | — | 14.3 | 10.2 | 7.0 : 1 : 13.2 : 250 | 30 | 10 | 45 | 18 | 0.97 : 1 : 4.42 | 0.03 ~ 0.4 | | | | |
| | 2 | 0.85 | 7.50 | 5.0 | — | 14.2 | 12.0 | 8.5 : 1 : 13.1 : 250 | 18 | 10 | 51 | 18 | 0.99 : 1 : 4.13 | 0.03 ~ 0.3 | | | | |
| | 3 | 0.85 | 5.75 | — | — | 16.5 | 17.0 | 6.5 : 1 : 15.2 : 250 | 32 | 10 | 40 | 18 | 1.03 : 1 : 4.30 | 0.04 ~ 0.2 | | | | |
| | 4 | 0.85 | 8.00 | 5.0 | — | 17.8 | 10.7 | 9.0 : 1 : 16.5 : 250 | 30 | 15 | 40 | 18 | 0.92 : 1 : 4.25 | 0.02 ~ 0.3 | | | | |
| | 5 | 0.85 | 7.50 | — | — | 18.7 | 15.7 | 8.5 : 1 : 17.3 : 250 | 33 | 15 | 42 | 36 | 1.04 : 1 : 4.31 | 0.04 ~ 0.3 | | | | |
| | 6 | 0.85 | 7.70 | — | — | 11.9 | 15.0 | 8.7 : 1 : 11.0 : 220 | 34 | 40 | 48 | 18 | 1.02 : 1 : 4.93 | 0.1 ~ 0.4 | | | | |
| | 7 | 0.85 | 4.55 | — | 14.3 | — | 11.7 | 9.4 : 1 : 13.2 : 250 | 32 | 48 | 70 | 18 | 1.05 : 1 : 4.52 | 0.03 ~ 0.4 | | | | |
| | 8 | 0.85 | 0.80 | — | 17.1 | — | 13.3 | 6.0 : 1 : 15.8 : 250 | 30 | 12 | 85 | 18 | 1.01 : 1 : 5.10 | 0.05 ~ 0.2 | | | | |
| | 9 | 0.85 | 8.85 | 7.0 | — | 21.5 | 12.2 | 10.0 : 1 : 19.9 : 300 | 20 | 10 | 40 | 18 | 0.98 : 1 : 4.36 | 0.03 ~ 0.4 | | | | |
| 比 較 例 | 10 | 0.85 | 5.00 | — | — | 14.1 | 18.0 | 5.6 : 1 : 13.0 : 250 | 55 | 10 | 40 | 18 | 1.03 : 1 : 3.90 | 0.1 ~ 0.7 | | | | |
| | 11 | 0.85 | 5.75 | 5.0 | — | 10.5 | 13.8 | 6.5 : 1 : 9.7 : 250 | 30 | 10 | 50 | 18 | 1.07 : 1 : 3.82 | 0.06 ~ 0.9 | | | | |
| | 12 | 0.85 | 5.75 | — | — | 12.5 | 10.4 | 6.5 : 1 : 11.5 : 170 | 30 | 10 | 90 | 18 | 1.10 : 1 : 3.97 | 0.1 ~ 1.2 | | | | |
| | 13 | 0.85 | 7.70 | — | — | 11.9 | 15.0 | 8.7 : 1 : 11.0 : 220 | 39 | 40 | 70 | 18 | 1.05 : 1 : 4.63 | 0.06 ~ 0.7 | | | | |
| | 14 | 0.85 | 5.75 | 5.0 | — | 10.5 | 13.8 | 6.5 : 1 : 9.7 : 250 | 30 | 10 | 40 | 18 | 0.99 : 1 : 3.90 | 0.03 ~ 0.3 | | | | |

表-2

| 特公昭54-6519号 | | サンプルNo.1 | | サンプルNo.4 | | サンプルNo.6 | | サンプルNo.8 | |
|---------------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|
| d | I/I ₀ | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ |
| 14.6 ± 0.3 | 100 | 14.57 | 100 | 14.62 | 100 | 14.67 | 100 | 14.68 | 100 |
| 8.9 ± 0.15 | 34 | 8.62 | 47 | 8.72 | 50 | 8.65 | 50 | 8.71 | 43 |
| 7.56 ± 0.06 | 22 | 7.51 | 31 | 7.49 | 37 | 7.54 | 40 | 7.56 | 27 |
| 5.75 ± 0.05 | 40 | 5.68 | 60 | 5.71 | 49 | 5.73 | 55 | 5.77 | 50 |
| 4.81 ± 0.03 | 12 | 4.80 | 21 | 4.81 | 23 | 4.80 | 17 | 4.83 | 11 |
| 4.41 | 20 | 4.40 | 34 | 4.43 | 14 | 4.42 | 25 | 4.41 | 31 |
| 3.95 | 10 | 3.962 | 15 | 3.960 | 8 | 3.968 | 8 | 3.960 | 7 |
| 3.81 | 48 | 3.828 | 67 | 3.807 | 39 | 3.823 | 45 | 3.820 | 42 |
| 3.34 ± 0.02 | 11 | 3.350 | 18 | 3.337 | 20 | 3.345 | 20 | 3.348 | 18 |
| 2.947 ± 0.010 | 19 | 2.944 | 24 | 2.940 | 21 | 2.944 | 31 | 2.938 | 16 |
| 2.882 | 44 | 2.880 | 40 | 2.878 | 51 | 2.881 | 41 | 2.876 | 35 |
| 2.794 | 18 | 2.791 | 21 | 2.800 | 20 | 2.804 | 15 | 2.806 | 15 |
| 2.661 ± 0.05 | 18 | 2.658 | 15 | 2.664 | 30 | 2.664 | 13 | 2.663 | 10 |

d : 格子間隔 (単位Å)

I/I₀ : 回折強度比

実施例2 (抗菌性ゼオライトの調製)

実施例1で得たサンプルNo.1を110℃で加熱乾燥し、このゼオライト粉末1kgに水を加えて、1.3ℓのスラリーとし、その後攪拌して脱気し、さらに適量の0.5N硝酸溶液と水とを加えてpHを5-7に調整し、全容を1.8ℓのスラリーとした。次にイオン交換の為、0.03Nの硝酸銀溶液1ℓ、2.5N硝酸亜鉛溶液1ℓ、0.2N硝酸アンモニウム溶液1ℓの混合液を加えて全容を4.8ℓとし、このスラリー液を40-60℃に保持し24時間攪拌しつつ平衡状態に到達させた状態に保持した。イオン交換終了後ゼオライト相を濾過し、これに酸処理として0.1N(規定濃度)の硝酸水溶液4ℓを通して洗浄した。その後、温水でゼオライト相中の過剰の銀、亜鉛、アンモニウムイオン及び硝酸イオンがなくなるまで水洗した。次にサンプルを110℃で加熱乾燥し、抗菌性ゼオライト粉体サンプルを得た。同様の条件でNo.11、No.13及びNo.14のサンプルについてもイオン交換した。得られた抗菌性ゼオライトサンプルの銀、亜鉛、

及びアンモニウムの含有量(%)は次の表3のとおりであった。

表-3

| サンプルNo | 銀 | 亜鉛 | アンモニウム |
|--------|-----|------|--------|
| 1 | 2.5 | 16.5 | 1.0 |
| 11 | 2.5 | 16.4 | 1.1 |
| 13 | 2.4 | 16.4 | 0.9 |
| 14 | 2.5 | 16.3 | 0.9 |

試験例1 (抗菌力試験)

抗菌力の評価は下記の方法により実施した。

試験菌株としてはアスペルギラス・ニガー (Aaspergillus niger) IFO 4407 (カビ)、カンディタ・アルビカンス (Candida albicans) IFO 1594 (酵母)、シュードモナス・エルギノーザ (Pseudomonas aeruginosa) IIO P-1 (グラム陰性一般細菌)、スタフィロコッカス・オーレアス (Staphylococcus aureus) ATCC 6538P、エシエリチア・コリー (Escherichia coli) IFO 3301 (以上グラム陽性一般細菌)の5種類を使用した。

増菌用培地は細菌用 : Mueller-Hinton Broth (Difco) 、カビ用 : ポテトデキストロース寒天培地 (栄研) 、酵母用 : Yeast Morphology Agar (Difco) を使用した。感受性測定用培地は細菌用 : Mueller-Hinton Medium (Difco) 、カビ・酵母用 : サブロー寒天培地 (栄研) を使用した。

感受性測定用平板の作成は以下の如く実施した。滅菌精製水で実施例 2 で得た抗菌性ゼオライトの各サンプルの希釈段階懸濁液を調製し、これを溶解後 50 ~ 60 ℃ となつた感受性測定用培地に、培地の 1/9 量加えて、充分に混合後シャーレに分注、固化させて、感受性測定用平板とした。

接種用菌液の調製は細菌用 : 増菌用培地に継代培養した試験菌株を接種し、培養後菌数が 10⁶ / ml になるように増菌培地で希釈して接種用菌液とした。

カビ用 : 増菌用培地に継代培養した試験菌株を接種、培養後形成した分生子を約 10⁶ / ml になるように滅菌 0.05% ポリソルベート 80 溶液に浮遊させ、接種用菌液とした。酵母用 : 増菌用培

地に継代培養した試験菌株を接種、培養後形成した菌体を約 10⁶ / ml になるように滅菌生理食塩水に浮遊させ、接種菌液とした。

培養は以下の如く実施した。

接種用菌液を感受性測定用平板にニクロム線ループ (内径約 1 mm) で 2 cm 程度画線塗抹し、細菌は 37 ℃ 、 18 ~ 20 時間、カビは 25 ℃ 、 7 日間培養した。判定は所定の時間培養後、発育が阻止された濃度をもって最小発育阻止濃度とした。

得られた結果を表 4 に示す。Y型ゼオライトの最大粒子径が実質的に 0.4 μm 以下のサンプル No. 1 と No. 14 は、各微生物に対する最小発育阻止濃度が小さく、抗菌力が強いことがわかる。

表 - 4

単位 : ppm

| サンプル No. | P. エルギ ノーツ | A. ニガ- ン | C. アルビ カンス | S. オーレウス | B. コリ- |
|-------------|---------------|-------------|---------------|----------|--------|
| 1 | 250 | 500 | 500 | 125 | 125 |
| 11 | 500 | 1000 | 500 | 1000 | 500 |
| 13 | 1000 | 1000 | 500 | 1000 | 500 |
| 14 | 250 | 500 | 500 | 125 | 250 |

試験例 2 (変色試験)

実施例 1 で得た抗菌性アルミニケイ酸塩を加熱乾燥した後、練込量 1 wt% で樹脂 (ポリプロピレン : 宇部興産製 J-109G) に練込み、これを射出成型 (滞留時間 2 分) してサンプルを得た (ピースの寸法 : 7.3 cm × 4.4 cm × 2 mm)。得られたサンプルを屋外にて日光照射した。サンプルの色は、各サンプルを白ケント紙 (L* a* b* 9.3.1. - 0.7. - 0.5.) 上に置いてミノルタ色彩色差計 CR-100 型 (D₆₅ 光線使用) を用いて測定した。CIE 1976 による L* a* b* 表色系で表わしたサンプルの L* とブランク L* の比を求めてその結果を第 3 図に示した。Y型ゼオライトの組成比 (SiO₂ / Al₂O₃ モル比) が 4.0 以上のサンプル No. 1 と No. 13 は、ポリプロピレン樹脂に練込んだ際の変色が、4.0 以下のサンプル No. 11 と No. 14 に比較して小さいことがわかる。

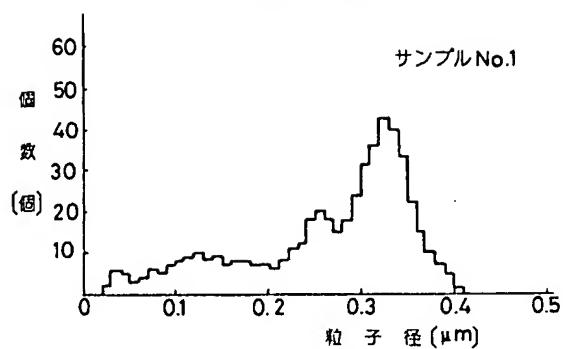
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明実施例のサブミクロン Y型ゼオ

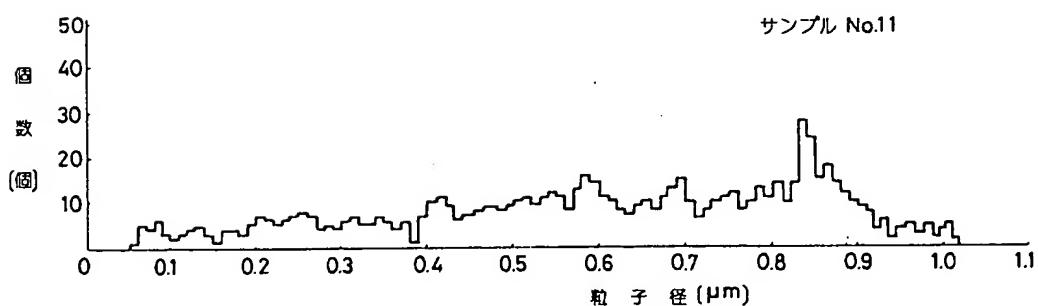
ライトの粒度分布、第 2 図は比較例の Y型ゼオライトの粒度分布を示す図面である。

第 3 図は Y型ゼオライトを練込んだポリプロピレン樹脂の L* の経時変化を示す図面である。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

